

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 57140339
PUBLICATION DATE : 30-08-82

APPLICATION DATE : 24-02-81
APPLICATION NUMBER : 56025646

APPLICANT : NIPPON SHEET GLASS CO LTD;

INVENTOR : ATAKA KOICHI;

INT.CL. : C03C 15/00 C03C 17/23 C03C 23/00

TITLE : REMOVING METHOD FOR METALLIC OXIDE FILM

ABSTRACT : PURPOSE: To easily obtain a substrate having a stuck metallic oxide film of a prescribed shape by coating part of a metallic oxide film of Fe oxide or the like stuck to a substrate with a synthetic resin sheet and treating the film with a heated aqueous acid soln.

CONSTITUTION: To provide electric conductivity, chromatic, decorative and mirror effects, etc. to a substrate of glass or the like a film of ≥ 1 kind of metallic oxide selected from Fe, Cr, Co, Ti, Cu, Ni, Mn, Zn, In, Al, V, Mo and W oxides or said metallic oxide and $\leq 20\text{wt}\%$ SnO is stuck to the substrate, and the desired part of the film is coated with an acid-proof synthetic resin sheet of vinyl chloride resin or the like using a thermoplastic resin such as polyvinyl alcohol or a thermosetting resin such as phenol resin as an adhesive. The film is then treated with a $\geq 4\text{wt}\%$ aqueous soln. of ≥ 1 kind of acid selected from sulfuric acid, nitric acid, hydrochloric acid and phosphoric acid or a mixture of said soln. with other acid soln. at $\geq 80^\circ\text{C}$ to dissolve and remove the uncoated part of the film. Then, a metallic oxide film of the desired shape is obtd.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—140339

⑬ Int. Cl.³
C 03 C 15/00
17/23
23/00

識別記号

庁内整理番号
8017—4G
8017—4G
8017—4G

⑭ 公開 昭和57年(1982)8月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 金属酸化物被膜の除去方法

5

⑯ 特 願 昭56—25646

⑰ 出 願 昭56(1981)2月24日

⑱ 発 明 者 河原秀夫

豊中市南桜塚2丁目8番3—20

⑲ 発 明 者 安宅功一

伊丹市千僧5丁目50番地

⑳ 出 願 人 日本板硝子株式会社

大阪市東区道修町4丁目8番地

㉑ 代 理 人 弁理士 大野精市

明 細 書

1. 発明の名称

金属酸化物被膜の除去方法

2. 特許請求の範囲

(1) Fe, Cr, Co, Ti, Cu, Ni, Mn, Zn, In,

Al, V, Mo, 及び W の酸化物より選ばれた 1 種若しくは 2 種以上の金属酸化物、又は該金属酸化物に 20 重量%以下の酸化錫を含有する金属酸化物からなる基板に付着した金属酸化物被膜を 80°C 以上に保有した、硫酸、硝酸、塩酸、及びリン酸の一群より選ばれた一種、若しくは 2 種以上の 4 重量%以上の水溶液、又は他の酸との混合溶液で処理することによって該基板から該金属酸化物被膜を除去する方法。

(2) 基板に付着した金属酸化物被膜の所望個所に予め酸に耐える合成樹脂シートをビニルアルコール、及びアクリル酸エチルのいずれかの熱可塑性樹脂、又はフェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、及びゴム系樹脂のい

ずれかの熱硬化性樹脂を接着剤として被覆し、しかる後に酸の水溶液、又は酸の混合溶液で処理することにより、該基板から該熱可塑性樹脂、又は該熱硬化性樹脂で被覆されていない金属酸化物被膜を除去する特許請求の範囲第 1 項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は基板に被覆された金属酸化物被膜の除去方法に関する。

古くより、ガラスに電導性、色彩性、装飾性、鏡面効果等を付与する目的でガラス表面に金属酸化物被膜を被覆することが広く行なわれてきた。このような金属酸化物被膜としては電導性を目的とした Sn, In, Zn などの酸化物膜、色彩性、装飾性、鏡面効果等を目的とするものとして Co, Sn, Cu, Fe, Ti, Cr, Ni, Mn, Al, Zn, V, Mo, W などの酸化物膜をあげることができる。

これらの金属酸化物被膜は、In₂O₃ 膜の如きは真空蒸着法、あるいはスパッタリング法により製造され、またその他の多くの金属酸化物被膜は高温に加熱されたガラス表面に目的とする金属を含

む有機塩の溶液、又は蒸気を吹付け、ガラス表面で有機金属塩を熱分解する熱分解法により製造されている。

このように基板表面に被覆され金属酸化物被膜はその使用目的によって、該被膜の一部を除去して使用される。

従来、 In_2O_3 又は SnO_2 よりなる被膜の除去方法として金属微粉末と酸を用いる化学還元法や、還元性のある電解質溶液を用いる電解還元法、電弧を用いる還元法が用いられているが、これらの方法は Co , Cu , Fe , Ti , Cr などの酸化物被膜を完全に除去するのが困難であった。

本発明は従来の金属酸化物被膜を除去する方法に比して簡単な操作で、しかも基板に強固に付着した金属酸化物被膜を完全に除去できる方法を提供する。すなわち本発明は Fe , Cr , Co , Ti , Cu , Ni , Mn , Zn , In , Al , V , Mo 及び W の酸化物より選ばれた1種若しくは2種以上の金属酸化物、又は該金属酸化物に20重量%以下の酸化錫を含む金属酸化物からなる基板に付着した金属酸

(3)

液で処理することにより、該基板から該熱可塑性樹脂、又は該熱硬化性樹脂で被覆されていない金属酸化物被膜を除去することができる。

この場合酸に耐える合成樹脂シートとして10 μ 乃至1mm厚の塩化ビニール樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリルニトリル樹脂、カプトン樹脂、又はポリ四弗化エチレン樹脂シートが好んで用いられる。また金属酸化物被膜の部分的な除去の後、有機性被膜を除去することを考えれば、接着剤として、ビニルアルコール又はアクリル酸エチルのいずれかの熱可塑性樹脂を用いるのが好ましい。

本発明によれば簡単な操作で、しかも基板に強固に付着した金属酸化物被膜の所望箇所を容易に除去できるので、所定形状の金属酸化物被膜を付着した基板を容易に得ることができる。

以下、本発明の具体的な実施例について述べる。
580℃に加熱された板ガラス表面に鉄アセチルアセトネートクロムアセチルアセトネート及びコバルトアセチルアセトネートを有機溶媒に溶かした混合溶液を吹き付け重量比で Fe_2O_3 が20%、

(5)

化物被膜を80℃以上に保持した、硫酸、硝酸、塩酸及びリン酸の一群より選ばれた一種若しくは2種以上の4重量%以上の水溶液、又は他の酸との混合溶液で処理することによって該基板から該金属酸化物被膜を除去する方法である。

本発明において、塩酸は作業中に発生する塩化水素により作業環境の悪化を招き易く、また装置を腐食するため、好ましくは硫酸、硝酸、又はリン酸が用いられる。

また、本発明において用いられる酸の水溶液、又は混合液は金属酸化物被膜を除去に要する時間からして濃度が25乃至50重量%、温度が100℃乃至140℃の範囲で使用されるのが好ましい。

本発明は基板に付着した金属酸化物被膜の所望箇所に予め酸に耐える合成樹脂シートをビニルアルコール及びアクリル酸エチルのいずれかの熱可塑性樹脂、又はフェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、及びゴム系樹脂のいずれかの熱硬化性樹脂を接着剤として被覆し、しかる後に酸の水溶液、又は酸の混合溶

(4)

Cr_2O_3 が30%、 Co_2O_3 が50%よりなる金属酸化物被膜を付着した板ガラスを製造した。

この金属酸化物被膜付着板ガラスを予じめ所定温度に加熱した各種酸に浸漬した時の被膜の除去に要する時間を第1表に示した。

第1表によれば、金属酸化物被膜の除去には硫酸、硝酸、塩酸及びリン酸が有効であることがわかる。次に前記金属酸化物被膜付着板ガラスを98%硫酸に浸漬した時の、被膜の除去に要する時間を第1図にした。第1表から酸溶液の温度を80℃以上にすることにより被膜除去効果があらわれることが理解できる。

更に前記金属酸化物被膜付着基板ガラスを種々の濃度の硫酸に浸漬した時の被膜の除去に要する時間を第2表にした。第2表から酸濃度を重量比で少なくとも4%以上にすることにより被膜除去効果があらわれることが理解できる。

また更に前記金属酸化物被膜付着板ガラスの所望箇所に予め塩化ビニール樹脂シートを各種接着剤を介して被覆し、しかる後に140℃の温度に保

(6)

第1表 酸の種類と金属酸化物被膜の除去時間

浸漬液	浸漬液の温度	被膜の除去に要する時間
35%塩酸水溶液	90°C(沸騰)	3分
98%硫酸	100°C	5分30秒
61%硝酸	"	6分
王水	80°C(沸騰)	15分
王水+10%SnCl ₄	"	15分
85%リン酸	100°C	10分
85%リン酸	155°C	50秒
85%リン酸+10%SnCl ₂	100°C	15分
85%リン酸+10%SnCl ₄	"	7分
ギ酸	100°C(沸騰)	30分後でも被膜は除去できない
シュウ酸	100°C	"
クエン酸	98°C	"

第2表 硫酸濃度と金属酸化物被膜の除去時間

硫酸水溶液 濃度(重量%)	温度(°C)	金属酸化物被膜の除去 に要する時間
98	130	1分20秒
75	130	1分10秒
50	130	1分10秒
25	150(沸騰)	4分
5	"	15分
4	"	20分
3	"	30分後でも一部被膜が残存

(7)

第4表 140°Cの温度に保持された98%(重量%)硫酸による各種金属酸化物被膜の除去時間

被膜の構成 ()内は重量%	金属酸化物被膜の除去に 要する時間
1) Fe ₂ O ₃ (20) + Cr ₂ O ₃ (30) + Co ₂ O ₃ (50)	1分10秒
1) Fe ₂ O ₃ (50) + Cr ₂ O ₃ (50)	6分
2) Fe ₂ O ₃ (50) + Cr ₂ O ₃ (30) + SnO ₂ (20)	4分
1) TiO ₂	5分
1) NiO	1分10秒
1) CuO	5分以下
1) MnO	30秒
3) SnO ₂	30分後で被膜に変化なし
4) In ₂ O ₃ (90) + SnO ₂ (10)	2秒

(註) 金属酸化物被膜の作成は、

- 1) アセチルアセトンの金属キレートを含むトルエン溶液を、
- 2) ジメチルジ塩化錫とFe, Crのアセチルアセトンキレート化合物を含むトルエン溶液を、
- 3) ジメチル塩化錫を含むトルエン溶液をそれぞれ580°Cの温度のガラス表面に吹付けたもの。
- 4) スパッタリング法によるもの。

(9)

第3表 金属酸化物被膜に対する各種接着剤のマスキング効果

接着剤	マスキング効果
ビニル系樹脂	酢酸ビニール 無し 塩化ビニール 無し ビニールアルコール 有り
アクリル系樹脂	アクリル酸エチル 有り メタクリル酸エチル 無し メタクリル酸メチル 無し
ポリイソブチレン	無し
ポリアミド樹脂	無し
フェノール樹脂	フェノール・エラストマー 有り フェノールビニルアセタール 有り フェノールエポキシ 有り
レゾルシノール樹脂	レゾルシノール 有り レゾルシノール・ポリアミド 有り
アルキド樹脂	無し
メラミン樹脂	やや効果あり
ポリエステル樹脂	やや効果あり
エポキシ樹脂	有り
フuran樹脂	やや効果あり
シリコン樹脂	シリコン 有り シリコンゴム 有り
ゴム系樹脂	ブチルゴム 有り チオコール・エポキシ 有り

(8)

持した、98重量%の硫酸液に浸漬した時のマスキング効果を第3表に示した。第3表によればビニールアルコール、アクリル酸エチル、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ゴム系樹脂にマスキング効果があり、他の樹脂は酸液中で接着力を失い、マスキング効果を示さなかった。また更に98重量%の硫酸に各種金属酸化物被膜付着板ガラスを浸漬した時の、被膜除去に要する時間を第4表に示した。第4表からSnO₂を含む被膜の場合はその含有割合が20%以下の金属酸化物被膜及びその他の金属酸化物被膜は除去可能なことが明らかである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は被膜除去溶液の温度と被膜除去時間の関係を示す図である。

特許出願人 日本板硝子株式会社

代理人 弁理士 大野 精 市



(10)

第 1 図

